

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-59611

⑫ Int. Cl.

C 01 B 25/32
 A 61 K 6/033
 C 04 B 12/02
 26/00

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月26日

B 7508-4G
 7019-4C
 2102-4G
 6345-4G

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全12頁)

⑭ 発明の名称 リン酸四カルシウムおよびリン酸四カルシウム硬化体

⑮ 特 願 平2-169434

⑯ 出 願 平2(1990)6月27日

⑰ 発 明 者 井 村 彰 利 大阪府堺市三原台2丁2-2-1027

⑰ 発 明 者 斎 藤 徹 大阪府高槻市玉川2丁目40番505号

⑰ 出 願 人 大阪セメント株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目4番4号

⑰ 代 理 人 弁理士 三枝 英二 外2名

明細書

発明の名称 リン酸四カルシウムおよびリン酸四カルシウム硬化体

特許請求の範囲

① $\text{Ca}/\text{P} = 2$ (モル比)となる様にカルシウム原材料粉末とリン原材料粉末を配合し、さらにリン酸四カルシウムの理論生成量100部に対し硼素化合物 (B_2O_3 として) 0.005~5部またはアルミニウム化合物 (Al_2O_3 として) と硼素化合物 (B_2O_3 として)との混合物を0.005~5部添加し、1400℃以上の温度で焼結もしくは熔融させることを特徴とするリン酸四カルシウムの製造方法。

② 請求項①に記載の製造方法により得られたリン酸四カルシウム。

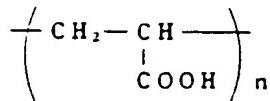
③ 請求項①の製造方法により得られたリン酸四カルシウムの粉末に該粉末重量の12~50% (酸として)の有機酸水溶液を混和することを特徴と

するリン酸四カルシウム硬化体の製造方法。

④ 有機酸水溶液が、

(a) TCAサイクル系カルボン酸、

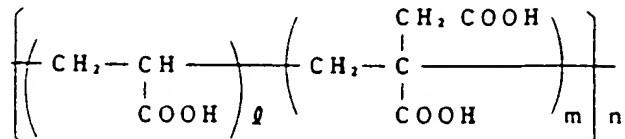
(b) 一般式



(式中、nは50~50000である)

で表されるアクリル酸の単独重合体、

(c) 一般式



(式中、lは5~10、mは1~5、nは50~50000である)

で表されるアクリル酸-イタコン酸共重合体、

産業上の利用分野

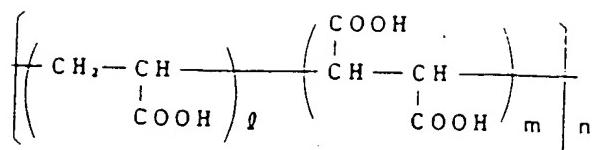
本発明は、人工骨用材料、歯科材料などとして有用なリン酸四カルシウム、リン酸四カルシウム硬化体およびそれらの製造法に関する。

なお、本明細書において、「熔融状態」とは、原料粉末が加热されることにより、固相の一部または全体が液相として流动するにいたった状態をいい、また、「焼結状態」とは、原料粉末が加热されて、流动するにはいたっていないものの、粉末粒子が外見上消失し、焼き締まって新しい結晶相を形成して、ある程度の強度を持つ固体となつた状態をいう。さらに、「ボーラスな状態」とは、原料粉末が加热されて各粉末粒子は互いに固相反応してはいるが、新しい結晶相やガラス相は形成しておらず、各粉末粒子がその形態を完全に失うことなく、ほぼそのまま存在している状態をいう。

また、本明細書において、「部」および「%」

およ()

(d) 一般式



(式中、 l は 5 ~ 10、 m は 1 ~ 5、 n は 50 ~ 50000 である)

で表されるアクリル酸-フマル酸共重合体の少なくとも一種を 30 ~ 60 % 含む請求項③に記載のリン酸四カルシウム硬化体の製造方法。

⑤有機酸水溶液がその重量の 10 %までのリン酸をさらに含有する請求項③に記載のリン酸四カルシウム硬化体の製造方法。

⑥請求項③に記載の方法により製造されたリン酸四カルシウム硬化体。

発明の詳細な説明

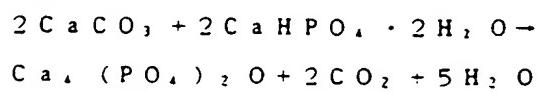
とあるのは、それぞれ「重量部」および「重量%」を表わす。

従来技術とその問題点

リン酸四カルシウム ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3\text{O}$) は、骨、歯などの主要無機成分である水酸アバタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) に結晶構造上類似したリン酸化合物の一種である。リン酸四カルシウムは、水酸アバタイトよりも塩基性が高く、化学的活性も高いので、常温で無機酸水溶液、飽和および不飽和有機酸水溶液、不飽和有機酸の単独重合体および共重合体の水溶液、生理食塩水などと容易に反応して、水酸アバタイトに転化しながら硬化する性質を有している。そして、これらの硬化体は、生体親和性があり、人工骨材料、歯科材料などとして有用である。

従来、リン酸四カルシウムの製造原料としては、 Ca 原として CaCO_3 、 CaO 、 Ca(OH)_2 などが使用され、また P 原として

P_2O_5 、 H_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ などが使用され、さうに Ca および P 原として CaHPO_4 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\gamma-\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ などが使用されている。リン酸四カルシウムの製造方法は、使用する原料の相違により、各種の方法が存在するが、 CaCO_3 粉末と $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末とを混合し、焼成する下記の乾式製造法が最も一般的である。



この方法では、原料粉末混合物を 1300 ~ 1600 ℃ 程度の温度で焼成した後、約 400 ℃ まで急冷（冷却速度 10 ℃ / 分程度以上）することが必要であり、リン酸四カルシウムを多量に含むリン酸カルシウム系化合物の混合物を得ている。この方法では、焼成温度を 1600 ℃ 以上とする

と、生成物がガラスな部分と熔融部分との不均一な混相を形成したり、部分的に着色したりして、リン酸四カルシウムの品質の低下とバラツキが問題となる。また、焼成温度が1300~1600℃程度の温度範囲にあっても、生成したリン酸四カルシウムは、反応性が高く、非常に不安定である為、冷却速度が低い場合には、1200~400℃の温度域で大気中の水蒸気を吸収して、容易に水酸アバタイトを生成する。従って、この方法では、リン酸四カルシウムの收率を高めるとともに、純度が高く且つ安定した品質の製品を得るために、焼成温度、冷却時の焼成炉内雰囲気中の水分含有量、冷却速度などを厳重に管理する必要がある。

しかるに、焼成炉内雰囲気中の水分を除去することは、実際の操作上困難である。また、焼成炉内で生成物を強制的に冷却することも、技術的に困難であるばかりでなく、急冷に伴う炉壁耐火物

の損傷の原因ともなる。

問題点を解決するための手段

本発明者は、上記の如き技術の現状に鑑みて研究を重ねた結果、特定量の硼素化合物又は硼酸化合物とアルミニウム化合物とを添加した原料配合物を焼結または熔融するまで加熱する場合には、従来技術の問題点が大巾に軽減若しくは実質的に解消されることを見出した。また、この様にして得られたリン酸四カルシウムから得られる硬化体も、従来品に優るとも劣らない物性を具備していることを見出した。

すなわら、本発明は、下記のリン酸四カルシウム、リン酸四カルシウム硬化体およびそれらの製造法を提供するものである：

① Ca/P = 2 (モル比) となる様にカルシウム原材料粉末とリン原材料粉末を配合し、さらにリン酸四カルシウムの理論生成量100部に対し硼素化合物 (B₂O₃として) 0.005~5部ま

たはアルミニウム化合物 (Al₂O₃として) と硼素化合物 (B₂O₃として) の混合物を0.005~5部添加し、1400℃以上の温度で焼結もしくは熔融させることを特徴とするリン酸四カルシウムの製造方法。

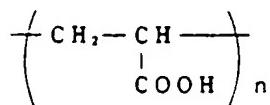
② 上記項①に記載の製造方法により得られたリン酸四カルシウム。

③ 上記項①の製造方法により得られたリン酸四カルシウムの粉末に該粉末重量の12~50% (酸として) の有機酸水溶液を混和することを特徴とするリン酸四カルシウム硬化体の製造方法。

④ 有機酸水溶液が、

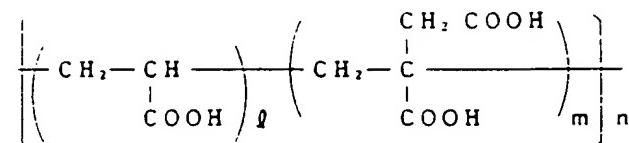
(a) TCAサイクル系カルボン酸、

(b) 一般式



(式中、nは50~50000である)

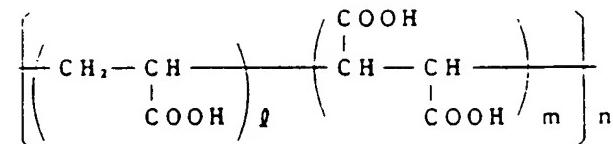
(c) 一般式



(式中、lは5~10、mは1~5、nは50~50000である)

で表されるアクリル酸-イタコン酸共重合体、および

(d) 一般式



(式中、lは5~10、mは1~5、nは50~50000である)

- で表されるアクリル酸-フマル酸共重合体の少なくとも一種を30~60%含む上記項③に記載のリン酸四カルシウム硬化体の製造方法。
- ⑤有機酸水溶液がその重量の10%までのリン酸をさらに含有する上記項③に記載のリン酸四カルシウム硬化体の製造方法。
- ⑥上記項③に記載の方法により製造されたリン酸四カルシウム硬化体。

本発明において、リン酸四カルシウムの製造原料は、前記の従来法において使用されているものと同じであって良い。しかしながら、生成したリン酸四カルシウムを生体材料として使用する場合には、安全性などの観点から食品添加剤として認められているもの、例えば、 CaHPO_4 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ などを使用することが好ましい。これらは、通常 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、平均 $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粉末として使用する。

ことができる。これらの内では、やはり焼成物の均一性、焼成温度の調整、生成物の色調などの観点からは、 Al_2O_3 がより好ましい。アルミニウム化合物も、通常 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、平均 $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粉末として使用する。

本発明においては、この様な原料を Ca/P のモル比が2となる様に配合し、さらにこの原料配合物から生成されるリン酸四カルシウムの理論量100部に対し、硼素化合物(B_2O_3 として)を0.005~5部、あるいは硼素化合物(B_2O_3 として)とアルミニウム化合物(Al_2O_3 として)との混合物を0.005~5部添加して、1400℃以上の温度で焼成して、焼結もしくは熔融させた後、炉内で自然放冷する。冷却速度は、原料の使用量、炉の容量および構造などにより、大巾に変わり得るが、いずれの場合にも、従来法における様な10℃/分以上という急冷に比して、極めて緩やかな冷却である。焼成

また、リン酸四カルシウムの製造原料に配合する硼素化合物としては、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 BaB_4O_7 、 MgB_4O_7 などが例示され、これらは単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。これらの中では、焼成物の均一性、焼成温度の調整、生成物の色調などの観点からは、 B_2O_3 がより好ましい。硼素化合物も、通常 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、平均 $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粉末として使用する。

また、硼素化合物とともにリン酸四カルシウムの製造原料に配合するアルミニウム化合物としては、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{PO})_3$ 、 AlPO_4 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 、 AlCl_3 、 AlF_3 、 AlI_3 、 $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 、 Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Al_2TiO_5 、 Na_3AlF_6 などが例示され、これらは単独でまたは2種以上を混合して使用す

に際しては、上記の全成分を含む原料粉末混合物を崩壊しない程度に成形しておき、焼結すれば、原料粉末混合物および焼成物を収容するための容器も不要となり、取扱いも容易であり、焼成炉内の容積を有効利用することができるので、有利である。リン酸四カルシウムの理論生成量100部に対する硼素化合物のより好ましい添加量は、 B_2O_3 として0.5~2部程度であり、硼素化合物とアルミニウム化合物との混合物のより好ましい添加量は、 B_2O_3 として0.5~2部程度で且つ Al_2O_3 として1~2部である。またより好ましい焼成温度は、1500~1550℃である。

第1図に Ca/P のモル比が2である原料配合物に対する B_2O_3 の添加量(生成されるべきリン酸四カルシウムの理論量100部に対する添加量)、焼成温度と焼結および熔融状態との関係を示す。また、第2図に Al_2O_3 を添加した場合

の同様の関係を示し、更に、第3図に B_2O_3 と Al_2O_3 との等量混合物を添加した場合の同様の関係を示す。第1図乃至第3図から、焼結および熔融状態は、添加物の配合量によって、かなり自由に調整することが可能なることが明らかである。例えば、 Al_2O_3 の配合量を 2% とすれば、焼成温度を約 1520°C とすることにより、焼結物が得られる。また、 B_2O_3 と Al_2O_3 との等量混合物の場合には、その配合量を 1.5% とすれば、焼成温度を約 1510°C とすることにより、焼結物が得られる。

また、第4図に Ca/P のモル比が 2 である原料配合物に対する B_2O_3 の添加量（生成されるべきリン酸四カルシウムの理論量 100 部に対する添加量）、焼成温度と生成物中に占めるリン酸四カルシウムの割合との関係を模式的に示す。また、第5図に Al_2O_3 を添加した場合の同様の関係を模式的に示し、更に、第6図に B_2O_3 と

Al_2O_3 との等量混合物を添加した場合の同様の関係を模式的に示す。添加物の配合量が 5% を超える場合には、水酸アバタイトが多量に形成されるようになるので、添加物の配合量は 5% 以下とすべきことが明らかである。

上記の様にして得られたリン酸四カルシウムは、非常に固く焼き締まっており、水酸アバタイトへの転化もほとんど生じていない。また、従来の焼成法により得られるリン酸四カルシウムは、通常灰白色であるが、使用する原料の種類、微量不純物の影響などにより、焼成物が部分的または全体的に濃暗色、灰緑色などに着色されて、審美性の点から生体材料としての価値を失う場合も少なくない。しかるに、特定量の B_2O_3 または B_2O_3 と Al_2O_3 との混合物を配合する本発明方法により得られるリン酸四カルシウムは、使用する原料の種類、微量不純物などに影響されず、全体として均一に淡青色乃至水色に着色した美麗

なものである。

なお、本発明によるリン酸四カルシウムは、原料配合物にさらに他の添加物を併用することにより、その性質を改善することが出来る。例えば、リン酸四カルシウムに X 線透射性、抗菌性などを付与するためには、 $BaSO_4$ 、 $BaCO_3$ 、 BaO 、 $SrSO_4$ 、 $SrCO_3$ などのアルカリ土類金属化合物、 $BaSiF_6$ 、 SnF_2 、 CaF_2 、 NaF 、 AlF_3 、 BaF_2 、 Na_2SiF_6 、 Na_3AlF_6 などの含フッ素化合物： $(BiO)_2CO_3$ 、 Bi_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 などの一種または二種以上を添加することが出来る。これらの任意添加物は、前記必須添加物の最大 60% 程度までに代替して使用することが出来る。これらの任意添加物も、通常 20 μm 以下、平均 5 μm 程度の粉末として使用する。

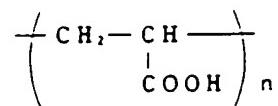
本発明によるリン酸四カルシウム硬化体は、上

記の方法により製造されたリン酸四カルシウム粉末 100 部（粒度は、通常 20 μm 以下、平均 5 μm 程度）に該粉末重量の 1.2~5.0%（酸として）の有機酸水溶液を混和することにより得られる。

この様な有機酸としては、下記のようなものが使用できる。

(a) クエン酸、酒石酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、乳酸、フマル酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルコン酸、グルタル酸、ビルビン酸などの TCA サイクル系カルボン酸類。

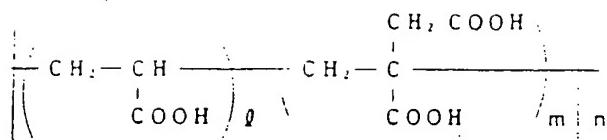
(b) 一般式



(式中、n は 50~50000 である)

で表されるアクリル酸の単独重合体。

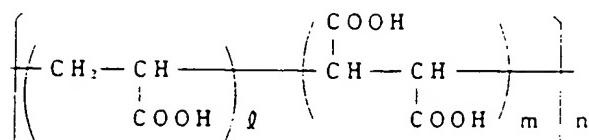
(c) 一般式



(式中、 l は 5 ~ 10、 m は 1 ~ 5、 n は 50 ~ 50000 である)

で表されるアクリル酸 - イタコン酸共重合体。

(d) 一般式



(式中、 l は 5 ~ 10、 m は 0 ~ 5、 n は 50 ~ 50000 である)

で表されるアクリル酸 - フマル酸共重合体。

これらの酸は、単独で又は 2 種以上の混合形態

で使用することが可能であり、通常濃度 30 ~ 60% 程度の純水を溶媒とする水溶液の形態で使用される。

また、有機酸水溶液には、その重量の 10% までのリン酸を更に含有することができる。リン酸は、特に身体親和性のある酸ではないが、リン酸四カルシウムと反応することにより、アバタイトを生成し、硬化する。そして、この硬化体は、リン酸を含まない硬化体よりも強度が高い。

この様にして得られるリン酸四カルシウム硬化体は、リン酸四カルシウム粉末のかさ比重が大きいので、従来品に比して、それ自体のかさ比重が著しく大きくなり、破碎強度も高くなっている。従って、この様な硬化体は、人工骨用材料、歯科材料などの生体用材料として有用である。

発明の効果

本発明によれば、下記の如き顕著な効果が得られる。

組成の不均一などが大巾に減少して、均一で品質の安定した製品が得られる。

(5) Ca 原化合物と P 原化合物とのみを焼成すれば、美観に劣る製品となる場合でも、 B_2O_3 或いは B_2O_3 と Al_2O_3 とを併用することにより、淡青色乃至水色の均一に着色された美麗な製品が得られる。

(6) 本発明によるリン酸四カルシウム硬化体は、かさ比重が大きく、破碎強度も高い。

実施例

以下に実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

実施例 1

平均粒径 5 μm 程度の粉末状の CaCO_3 と $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 1 : 1 のモル比で混合し、さらに B_2O_3 を混合物重量の 0.5% の割合で添加して、大気中 1550°C で 2 時間炉内焼成して、焼結させた後、炉内で自然放冷し、

400℃に下降した時点で炉外に取出した。

生成物のX線回折結果を第7図に(A)として示す。

第7図の結果から、生成物が実質的にリン酸四カルシウムのみからなっていることが明らかである。

実施例2

平均粒径5μm程度の粉末状のCaCO₃とCaHPO₄·2H₂Oとを1:1のモル比で混合し、さらにB₂O₃及びAl₂O₃をそれぞれ混合物重量の0.5%の割合で添加して、大気中1500℃で2時間炉内焼成して、焼結させた後、炉内で自然放冷し、400℃に下降した時点で炉外に取出した。

生成物のX線回折結果を第7図に(B)として示す。

第7図の結果から、生成物が実質的にリン酸四カルシウムのみからなっていることが明らかであ

る。

実施例3

平均粒径5μm程度の粉末状のCaCO₃とCaHPO₄·2H₂Oとを1:1のモル比で混合し、さらにAl₂O₃を混合物重量の0.5%の割合で添加して、大気中1500℃で2時間炉内焼成して、焼結させた後、炉内で自然放冷し、400℃に下降した時点で炉外に取出した。

生成物のX線回折結果を第7図に(C)として示す。

第7図の結果から、生成物が実質的にリン酸四カルシウムのみからなっていることが明らかである。

比較例1

B₂O₃及びAl₂O₃を添加しない以外は実施例1と同様の操作を行なった。生成物は、ボラス状のものであった。

生成物のX線回折結果を第7図に(D)として

示す。

第7図の結果から、生成物がリン酸四カルシウムの他に大量の水酸アバタイトを含んでいることが明らかである。

実施例4

B₂O₃の添加量を0.005~10%の範囲とし且つ焼成温度を1400~1600℃の範囲として、参考例1と同様の操作を行なった。

生成物のX線回折結果を第8図A~Gに示す。

第8図A~GとB₂O₃添加量および焼成温度との関係は、以下の通りである。

I. 第8図A

B₂O₃: 10%

焼成温度: 1350℃

II. 第8図B

B₂O₃: 5%

焼成温度: 1400℃

III. 第8図C

B₂O₃: 3%

焼成温度: 1500℃

IV. 第8図D

B₂O₃: 1%

焼成温度: 1500℃

V. 第8図E

B₂O₃: 0.5%

焼成温度: 1500℃

VI. 第8図F

B₂O₃: 0.1%

焼成温度: 1570℃

VII. 第8図G

B₂O₃: 0.005%

焼成温度: 1600℃

第8図A~Gに示す結果から、B₂O₃添加量が5%以下であれば、焼結及び溶融温度の降下も著しく、リン酸四カルシウムも良好に生成される。しかしながら、B₂O₃を5%を上回る量添

加しても、焼結または溶融温度の著るしい降下は認められなくなり、逆にリン酸四カルシウムの生成を阻害するようになるので、 B_2O_3 の添加量は、5%を上限とする。

実施例5

B_2O_3 に代えて Al_2O_3 を使用する以外は実施例4と同様の操作を行なった。

生成物のX線回折結果を第9図A～Gに示す。

第9図A～Gに示す結果から、 Al_2O_3 添加量が5%以下であれば、焼結及び溶融温度の降下も著るしく、リン酸四カルシウムも良好に生成される。しかしながら、 Al_2O_3 を5%を上回る量添加しても、焼結または溶融温度の著るしい降下は認められなくなり、逆にリン酸四カルシウムの生成を阻害するようになるので、 Al_2O_3 の添加量は、5%を上限とする。

実施例6

B_2O_3 と Al_2O_3 との等量混合物を使用す

る以外は実施例4と同様の操作を行なった。

生成物のX線回折結果を第10図A～Gに示す。

第10図A～Gに示す結果から、 B_2O_3 と Al_2O_3 との等量混合物の添加量が5%以下であれば、溶融温度の降下も著しく、リン酸四カルシウムも良好に生成される。しかしながら、等量混合物を5%を上回る量添加しても、溶融温度の著るしい降下は認められなくなり、逆にリン酸四カルシウムの生成を阻害するようになるので、 B_2O_3 と Al_2O_3 との等量混合物の添加量は、5%を上限とする。

実施例7

実施例1～3で得られたリン酸四カルシウムの粉末（平均粒径5μm）100部に対し、下記に示す酸水溶液を70部加えて、硬化体を得た。

一方、比較として、 B_2O_3 および Al_2O_3 の何れをも含まない従来のリン酸四カルシウムの粉末を使用する以外は、上記と同様にして硬化

体を得た。

各硬化体の24時間経過後の破碎抗力(kgf/cm²)は、第1表に示す通りであった。

第1表において、各記号は、以下のことを表わす。

イ…実施例1で得られた粉末

ロ…実施例2で得られた粉末

ハ…実施例3で得られた粉末

ニ…クエン酸40部+純水60部の水溶液

ホ…リンゴ酸52部+純水60部の水溶液

ヘ…クエン酸30部+ポリカルボン酸5部+酒石酸10部+純水55部の水溶液

ト…リンゴ酸40部+クエン酸5部+リン酸

9.1部+純水45.9部の水溶液

第1表

	酸			
	ニ	ホ	ヘ	ト
従来品	521	826	583	1034
実施例				
イ	605	966	660	1173
ロ	623	991	682	1201
ハ	618	971	669	1168

本発明により得られたリン酸四カルシウム硬化体の破碎強度は、従来のリン酸四カルシウムを同様にして硬化させたものに比して、70～160kgf/cm²程度も向上している。

図面の簡単な説明

第1図は、Ca/Pのモル比が2である原料配合物に対する B_2O_3 の添加量、焼成温度と焼結および熔融状態との関係を示すグラフである。

第2図は、Ca/Pのモル比が2である原料配

合物に対する Al_2O_3 の添加量、焼成温度と焼結および熔融状態との関係を示すグラフである。

第3図は、 Ca/P のモル比が 2 である原料配合物に対する B_2O_3 と Al_2O_3 との等量混合物の添加量、焼成温度と焼結および熔融状態との関係を示すグラフである。

第4図は、 Ca/P のモル比が 2 である原料配合物に対する B_2O_3 の添加量、焼成温度と生成物中のリン酸四カルシウムの生成割合との関係を示すグラフである。

第5図は、 Ca/P のモル比が 2 である原料配合物に対する Al_2O_3 の添加量、焼成温度と生成物中のリン酸四カルシウムの生成割合との関係を示すグラフである。

第6図は、 Ca/P のモル比が 2 である原料配合物に対する B_2O_3 と Al_2O_3 との等量混合物の添加量、焼成温度と生成物中のリン酸四カルシウムの生成割合との関係を示すグラフである。

第7図は、実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 3 で得られた生成物の X 線回折測定結果を示すチャートである。

第8図は、実施例 4 で得られた各生成物の X 線回折測定結果を示すチャートである。

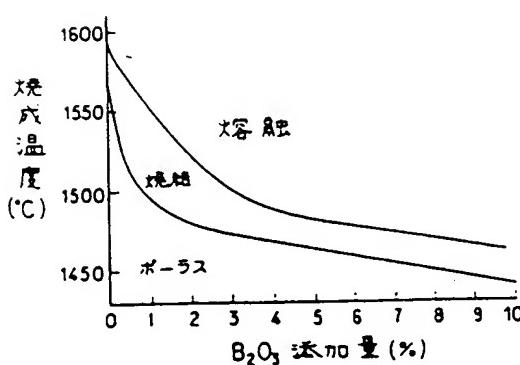
第9図は、実施例 5 で得られた各生成物の X 線回折測定結果を示すチャートである。

第10図は、実施例 6 で得られた各生成物の X 線回折測定結果を示すチャートである。

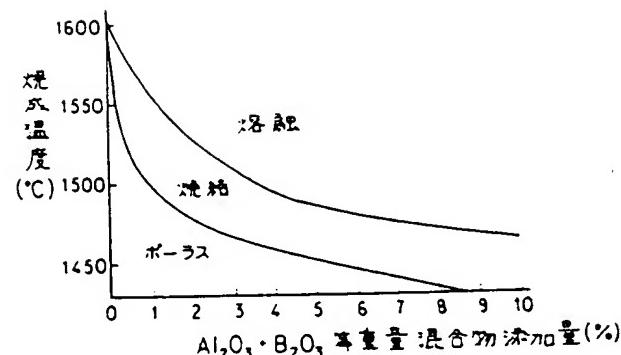
(以上)

代理人弁理士三枝英二

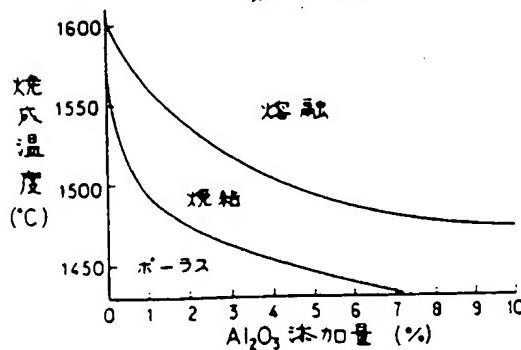
第1図



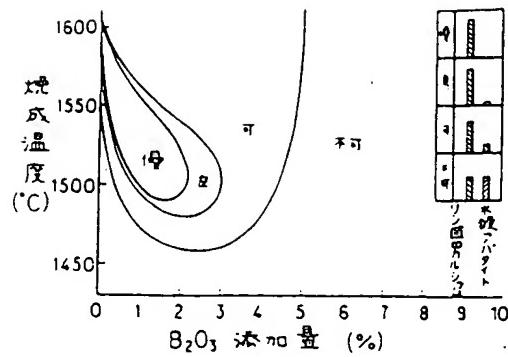
第3図



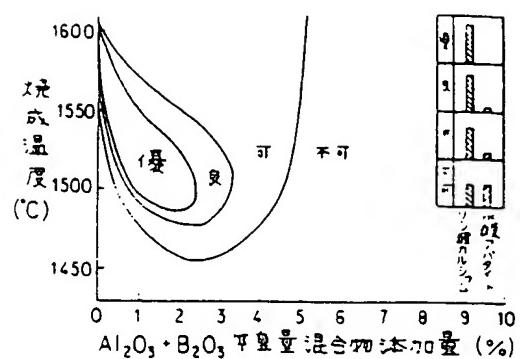
第2図



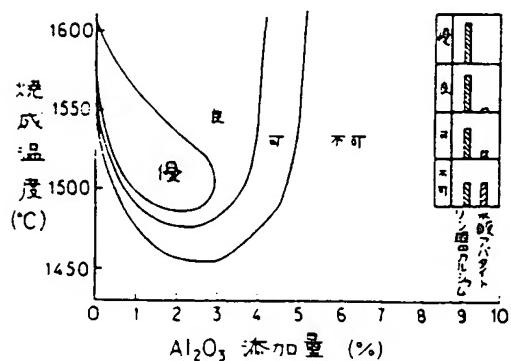
第4図



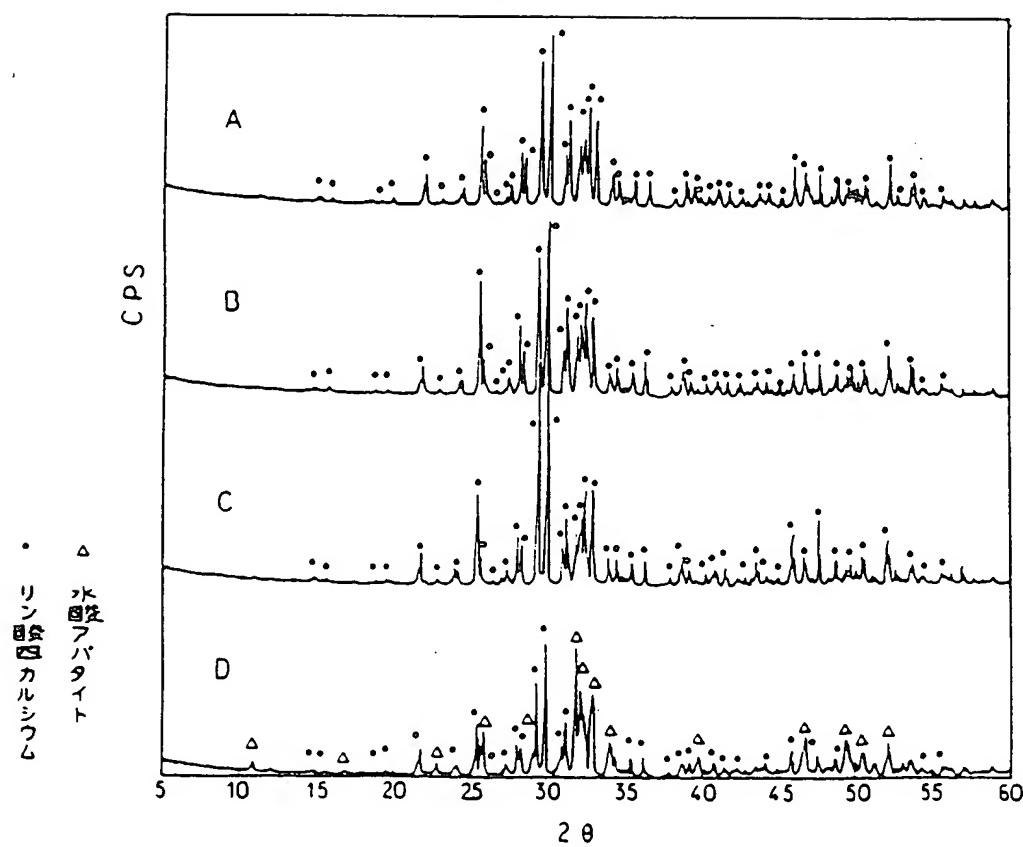
第6図



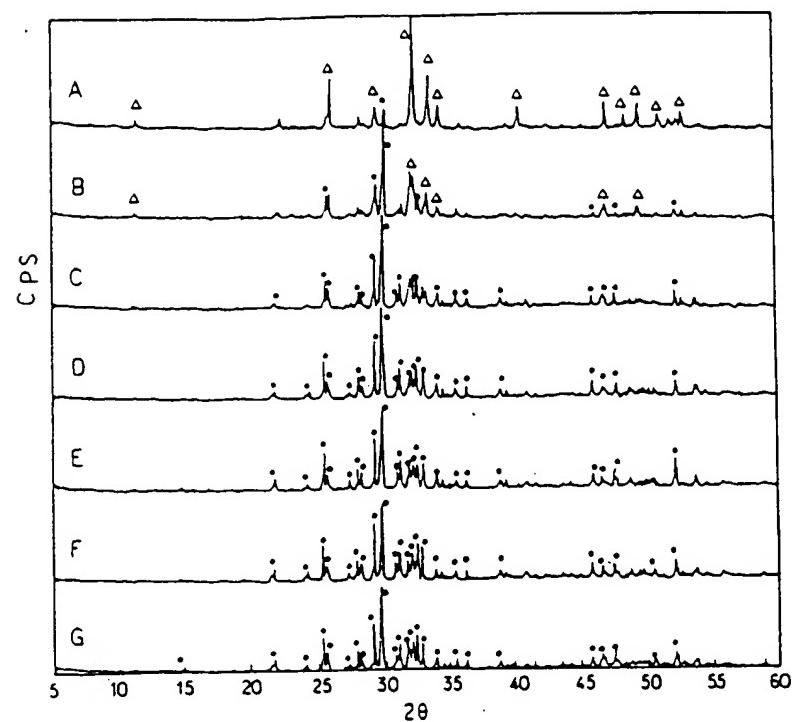
第5図



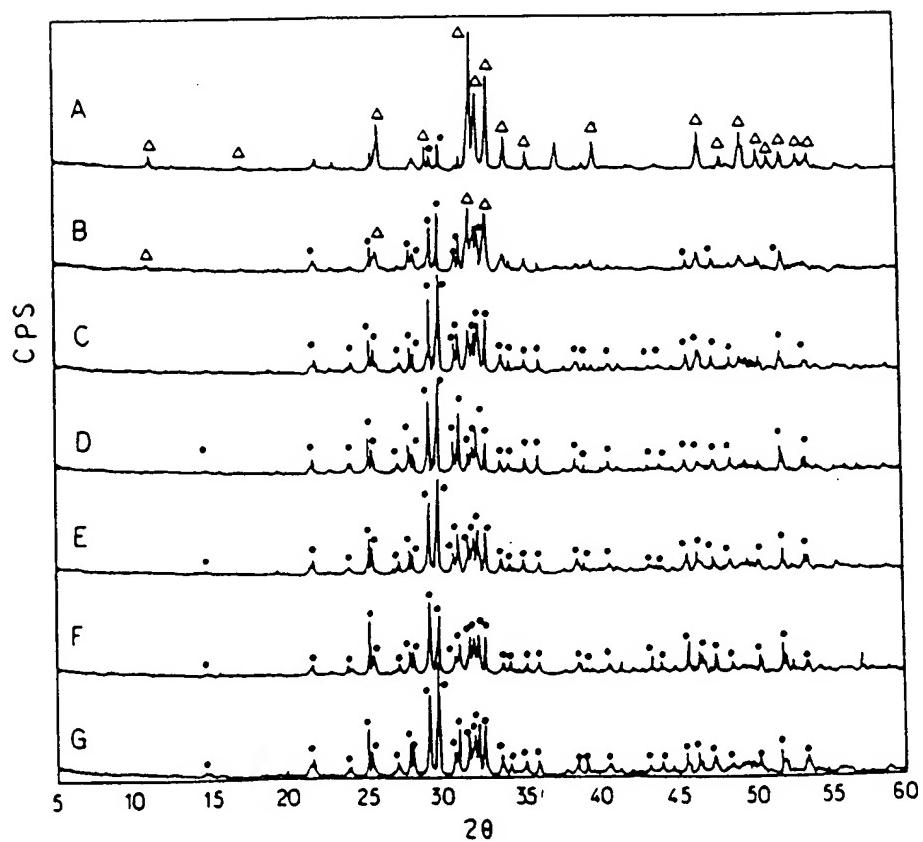
第7図



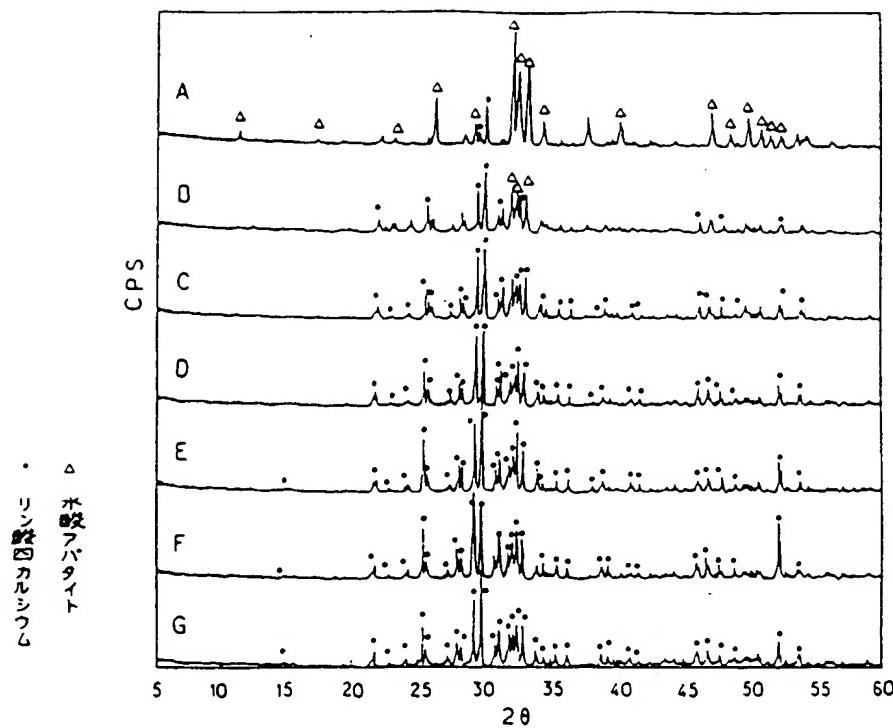
第8図



第9図



第 10 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.